

(19)



(11)

EP 2 145 929 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.01.2010 Patentblatt 2010/03

(51) Int Cl.:
C09C 1/30 ^(2006.01) **G03G 9/097** ^(2006.01)
C08K 3/36 ^(2006.01) **C09J 11/02** ^(2006.01)
C09D 7/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08160715.2**

(22) Anmeldetag: **18.07.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(71) Anmelder: **Evonik Degussa GmbH
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Lortz, Wolfgang, Dr.**
63607 Wächtersbach (DE)
• **Perlet, Gabriele**
63538 Grosskrotzenburg (DE)
• **Diener, Uwe**
63538 Grosskrotzenburg (DE)
• **Reitz, Sascha**
63456 Hanau (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung redispergierbarer, oberflächenmodifizierter Siliciumdioxidpartikel**

(57) Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von höchstens 100 nm umfassend die Schritte

- Bereitstellen einer Vordispersion
- Hochdruckvermahlung der Vordispersion unter Bildung einer Dispersion
- Abtrennen der flüssigen Phase der Dispersion

wobei die Vordispersion

- oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel, die
 - wenigstens teilweise aggregiert sind,
 - über Si-O-Si-Bindungen mit der oberflächenmodifizierenden Komponente verbunden sind und
 - auf ihrer Oberfläche noch reaktive Gruppen aufweisen,

a2) eine oder mehrere siliciumorganische Verbindungen, die

- wenigstens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung und
- wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit den reaktiven Gruppen unter Bildung einer kovalenten Si-O-Si-Bindung reagieren kann, und

a3) ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

Redispergierbare, oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel erhältlich nach diesem Verfahren. Verwendung dieser Tonerpulvern, Silikonkautschuk, Adhäsiven und kratzfesten Oberflächenbeschichtungen.

EP 2 145 929 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter, redispergierbarer Siliciumdioxidpartikel, die Partikel selbst und deren Verwendung.

[0002] Oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel können in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz kommen. Insbesondere in Tonerzusammensetzungen, als Füllstoffe und als Bestandteil von Lacken. Oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel werden erhalten, indem man Siliciumdioxidpartikel, die reaktive Gruppen, wie Silanolgruppen, auf ihrer Oberfläche tragen mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel umsetzt. Je nach Art der Modifizierungsmittels können überwiegend hydrophobe oder überwiegend hydrophile Partikel resultieren.

[0003] Als Siliciumdioxidpartikel kommen sowohl durch nasschemische Prozesse hergestellte Partikel in Frage, wie auch solche, die durch Gasphasenprozesse hergestellt wurden. Insbesondere durch Gasphasenprozesse hergestellte Siliciumdioxidpartikel neigen zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten. Eine Oberflächenmodifizierung ändert an diesen Strukturen nichts.

[0004] Um kleinere oberflächenmodifizierte Partikel zu erhalten, wird versucht die Modifizierung in Dispersionen, die hydrophile Siliciumdioxidpartikel enthalten, durchzuführen. Es ist durch geeignete Dispergiertechniken möglich Dispersionen herzustellen, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 100 nm ist.

[0005] In WO 2006/045012 wird eine wässrige Dispersion von Siliciumdioxidpartikeln mit Silylaminen zur Reaktion gebracht. Durch Abtrennung der flüssigen Phase und nachfolgende Trocknung können die oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel isoliert werden.

[0006] In EP-B-1657283 wird ein recht aufwändiges Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Siliciumdioxidpartikel offenbart, welches einen hydrophobierenden Behandlungsschritt, die Reaktion eines Disilazanes mit einem wässrigen Kieselöl, und einen nachfolgenden Phasentrennungsschritt, bei dem durch Zugabe eines Disilazanes oder Siloxanes bei erhöhter Temperatur eine Phasentrennung erzielt wird, umfasst.

[0007] Diese Verfahren weisen mehrere Nachteile auf.

- So sind die Oberflächenmodifizierungsmittel auf Silylamine beschränkt.
- Die Durchführung der Reaktion in einer wässrigen Phase führt dazu, dass bei hydrophoben Produkten der Grad der Hydrophobierung begrenzt ist.
- Die erreichbare Partikelgröße ist abhängig von der Partikelgröße der eingesetzten Siliciumdioxidpartikel. So führen stärker aggregierte Siliciumdioxidpartikel zu noch größeren oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikeln.
- Die nach der Abtrennung der flüssigen Phase erhaltenen oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel sind als solche nicht redispergierbar, sondern

müssen in einem Folgeschritt weiter zerkleinert werden.

- Die Zerkleinerung bewirkt, dass Teile der Oberfläche nicht oberflächenmodifiziert sind.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren bereitzustellen, bei dem diese Nachteile gemindert oder ganz vermieden werden können.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten, Siliciumdioxidpartikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von höchstens 100 nm umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Vordispersion
- b) Hochdruckvermahlung der Vordispersion unter Bildung einer Dispersion
- c) Abtrennen der flüssigen Phase der Dispersion wobei die Vordispersion
 - a1) oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel, die

- wenigstens teilweise aggregiert sind,
- über Si-O-Si-Bindungen mit der oberflächenmodifizierenden Komponente verbunden sind und
- auf ihrer Oberfläche noch reaktive Gruppen aufweisen,

a2) eine oder mehrere siliciumorganische Verbindungen, die

- wenigstens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung und
- wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit den reaktiven Gruppen unter Bildung einer kovalenten Si-O-Si-Bindung reagieren kann, und

a3) ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

[0010] Bei den reaktiven Gruppen auf der Partikeloberfläche handelt es sich um solche, die bereits auf den eingesetzten Partikeln vorliegen und solchen, die während des Dispergiervorganges gebildet werden. Bei den reaktiven Gruppen handelt es sich überwiegend oder ausschließlich um OH-Gruppen. Die reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der eingesetzten, oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel können dabei vollständig oder nur teilweise mit den siliciumorganischen Verbindungen reagieren. Teilweise deshalb, weil beispielsweise einzelne reaktive Gruppen durch die Abschirmung der oberflächenmodifizierenden Verbindungen sterisch nicht zugänglich sind.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt wenigstens ein Teil der eingesetzten, oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel in Form von Aggregaten vor. Unter teilweise ist zu verstehen, dass der Anteil aggregierter Partikel wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Aggregate und nicht aggregierten Parti-

kel, gemäß der vorliegenden Erfindung sind dies Primärpartikel, beträgt. Bevorzugt werden jedoch Partikel eingesetzt, die weitestgehend aggregiert vorliegen, also zu mindestens 80 Gew.-%, in der Regel zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Aggregate und nicht aggregierten Partikel. Die Anteile können beispielsweise durch Auszählung von TEM-Aufnahmen (TEM = Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) ermittelt werden.

[0012] Unter Aggregaten sind fest, beispielsweise über Sinterhalse, verbundene Primärpartikel zu verstehen. Die Aggregate ihrerseits können sich zu Agglomeraten zusammenlagern, in denen die Aggregate nur lose miteinander verbunden sind. Agglomerate können bereits durch Einbringen von geringen Scherenergien wieder gespalten werden.

[0013] Der mittlere Partikeldurchmesser der in der Dispersion nach der Hochdruckvermahlung vorliegenden Partikel, umfassend Aggregate und Primärpartikel, beträgt höchstens 100 nm. Bevorzugt beträgt er 50 bis 100 nm, besonders bevorzugt 60 bis 90 nm.

[0014] Der mittlere Partikeldurchmesser der in der Vordispersion vorliegenden Teilchen ist größer als 100 nm. Der mittlere Partikeldurchmesser kann 200 nm bis mehrere Hundert Mikrometer betragen und umfasst sowohl Primärpartikel, Aggregate wie auch Agglomerate. Gewöhnlich beträgt der Partikeldurchmesser 10 bis 500 µm. Er kann zum Beispiel durch dynamische Lichtstreuung bestimmt werden. Die Vordispersion kann bei deutlich niedrigeren Scherraten hergestellt werden als die Dispersion. Beispielsweise können einfache Rührer, Dissolver oder Rotor-/Statormaschinen eingesetzt werden. Die Vordispersion dient hauptsächlich dem Zweck gegebenenfalls Agglomerate von oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikeln, die durch das Zusammenlagern von Aggregaten über kohäsive Kräfte entstehen können, aufzulösen.

[0015] Die in der Vordispersion vorliegenden oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel können sowohl hydrophile wie hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

[0016] Ein Maß für den Grad der Oberflächeneigenschaften, hydrophil bis hydrophob, stellt die Methanolbenetzbarkeit dar. Bei der Bestimmung der Methanolbenetzbarkeit werden in transparente Zentrifugenröhrchen jeweils 0,2 g ($\pm 0,005$ g) hydrophobe Siliciumdioxidpartikel eingewogen. Es werden zu jeder Einwaage 8,0 ml eines Methanol/Wasser Gemisches mit jeweils 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Vol.-% Methanol zugegeben. Die verschlossenen Röhrchen werden 30 Sekunden geschüttelt und anschließend 5 Minuten bei 2500 min^{-1} zentrifugiert. Die Sedimentvolumina werden abgelesen, in Prozent umgerechnet und graphisch gegen den Methanolgehalt (Vol.-%) aufgetragen. Der Wendepunkt der Kurve entspricht der Methanolbenetzbarkeit. Je höher die Methanolbenetzbarkeit desto größer ist die Hydrophobie der Siliciumdioxidpartikel. Die Methanolbenetzbarkeit der eingesetzten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel beträgt bevorzugt 20 bis 90, besonders

bevorzugt 40 bis 80.

[0017] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel eingesetzt werden, sofern sie wenigstens teilweise aggregiert sind, über Si-O-Si-Bindungen mit der oberflächenmodifizierenden Komponente verbunden sind und auf ihrer Oberfläche noch reaktive Gruppen aufweisen. Die BET-Oberfläche dieser Partikel liegt in der Regel bei 30 bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt bei 80 bis $350 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt bei 150 bis $270 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0018] Insbesondere können oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel eingesetzt werden, welche durch Oberflächenmodifizierung von pyrogenen, das heißt durch Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation, erhaltenen Siliciumdioxidpartikeln erhalten wurden. Auch nachträglich strukturmodifizierte Typen können eingesetzt werden. Die Strukturmodifizierung der oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel kann durch mechanische Einwirkung und einer eventuellen Nachvermahlung erfolgen. Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer Kugelmühle oder einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle erfolgen. Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle, Zehnscheibenmühle oder Stiftmühle erfolgen. Die Strukturmodifizierung ist auch in EP-A-808880 und DE-A-102006048509 beschrieben.

[0019] Als Mittel zur Herstellung der in der Vordispersion vorliegenden oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel werden solche eingesetzt, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die eine Si-O-Si-Bindung mit den reaktiven Gruppen auf der Partikeloberfläche der zu modifizierenden Siliciumdioxidpartikel ausbilden können.

[0020] Neben der funktionellen Gruppe, die mit der Oberflächengruppe des Partikels eine chemische Bindung eingehen kann, weist das Modifizierungsmittel im allgemeinen einen Molekülrest auf, der nach Verknüpfung des Oberflächenmodifizierungsmittels dem Partikel mehr oder weniger starke hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften verleihen kann.

[0021] Bevorzugt eingesetzte Oberflächenmodifizierungsmittel bei der Herstellung der eingesetzten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel sind Silane. Die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen können durch O-, S-, oder NH-Gruppen unterbrochen sein. Es können ein oder mehrere Modifizierungsmittel verwendet werden. Die eingesetzten Silane weisen mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe auf.

[0022] Bevorzugte Silane haben die allgemeine Formel $\text{R}_x\text{SiY}_{4-x}$ (I) worin x den Wert 1, 2 oder 3 hat und die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste Y gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxygruppen bedeuten.

[0023] In der allgemeinen Formel (I) sind die hydrolysierbaren Gruppen Y, die gleich oder voneinander verschieden sein können, beispielsweise

- Wasserstoff,
- Halogen, beispielsweise F, Cl, Br oder I,
- Alkoxy, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy,
- Aryloxy, bevorzugt C₆-C₁₀-Aryloxy, wie Phenoxy,
- Acyloxy, bevorzugt C₁-C₆-Acyloxy, wie Acetoxy oder Propionyloxy,
- Alkylcarbonyl, bevorzugt C₂-C₇-Alkylcarbonyl, wie Acetyl.

[0024] Bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind C₁-C₄-Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

[0025] Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R, die gleich oder voneinander verschieden sein können, handelt es sich um Reste R mit oder ohne eine funktionelle Gruppe.

[0026] Der nicht hydrolysierbare Rest R ohne funktionelle Gruppe ist beispielsweise

- Alkyl, bevorzugt C₁-C₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl; substituiertes Alkyl.
- Alkenyl bevorzugt C₂-C₆-Alkenyl, wie Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl,
- Alkynyl, bevorzugt C₂-C₆-Alkynyl, wie Acetylenyl und Propargyl,
- Aryl, bevorzugt C₆-C₁₀-Aryl, wie Phenyl und Naphthyl, sowie entsprechende Alkaryl und Aralkyl wie Toly, Benzyl und Phenethyl.

[0027] Bevorzugte Oberflächenmodifizierungsmittel können insbesondere CH₃SiCl₃, CH₃Si(OC₂H₅)₃, CH₃Si(OCH₃)₃, C₂H₅SiCl₃, C₂H₅Si(OC₂H₅)₃, C₂H₅Si(OCH₃)₃, C₃H₇Si(OC₂H₅)₃, (C₂H₅O)₃SiC₃H₆Cl, (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂, (CH₃)₂Si(OH)₂, C₆H₅Si(OCH₃)₃, C₆H₅Si(OC₂H₅)₃, C₆H₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, (C₆H₅)₂SiCl₂, (C₆H₅)₂Si(OC₂H₅)₂, (i-C₃H₇)₃SiOH, CH₂=CHSi(OOCCH₃)₃, CH₂=CHSiCl₃, CH₂=CH-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=CHSi(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-Si(OC₂H₄OCH₃)₃, CH₂=CH-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, CH₂=CH-CH₂-Si(OOCCH₃)₃, n-C₆H₁₃-CH₂-CH₂-Si(OC₂H₅)₃, und n-C₈H₁₇-CH₂-CH₂-Si(OC₂H₅)₃ sein.

[0028] Ein nicht hydrolysierbarer Rest R mit einer funktionellen Gruppe kann beispielsweise als funktionelle Gruppe eine Epoxid- (wie Glycidyl- oder Glycidyloxy-), Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Amid-, Carboxy-, Acryl-, Acryloxy-, Methacryl-, Methacryloxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Isocyanato-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Säureanhydrid- und Phosphorsäuregruppe umfassen.

[0029] Bevorzugte Beispiele für nicht hydrolysierbare Reste R mit funktionellen Gruppen sind ein

- Glycidyl- oder ein Glycidyloxy-(C₁-C₂₀)-alkylen-

Rest, wie beta-Glycidyloxyethyl, gamma-Glycidyloxypropyl, delta-Glycidyloxybutyl, epsilon-Glycidyloxypropyl, omega-Glycidyloxyhexyl und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl,

- 5 - (Meth) acryloxy- (C₁-C₆) -alkylen-Rest, wie (Meth) acryloxymethyl, (Meth)acryloxyethyl, (Meth)acryloxypropyl oder (Meth)acryloxybutyl, und
- 3-Isocyanatopropylrest.

10 **[0030]** Konkret können als Oberflächenmodifizierungsmittel gamma-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan,

15 Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan, Aminomethyltriethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan,

Aminopropyltrichlorsilan, (N-Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan,

20 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan,

N-(n-Butyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan,

2-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan,

(3-Aminopropyl)diethoxymethylsilan,

(3-Aminopropyl)ethyldiethoxysilan,

25 (3-Methylaminopropyl)trimethoxysilan,

(Aminoethylaminomethyl)phenethyltrimethoxysilan,

(N,N-Diethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan,

(N,N-Dimethylamino)dimethylchlorosilan,

(N,N-Dimethylaminopropyl)trimethoxysilan,

30 (N-Acetylglucyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan,

(N-Cyclohexylaminomethyl)methyldiethoxysilan,

(N-Cyclohexylaminomethyl)triethoxysilan,

(N-Phenylaminomethyl)methyldimethoxysilan,

(N-Phenylaminomethyl)trimethoxysilan,

35 11-Aminoundecyltriethoxysilan,

3-(1,3-Dimethylbutyliden)aminopropyltriethoxysilan,

3-(1-Aminopropoxy)-3,3-dimethyl-1-propenyltrimethoxysilan,

3-(2,4-Dinitrophenylamino)propyltriethoxysilan,

40 3-(2-Aminoethylamino)propylmethyldimethoxysilan,

3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan,

3-(Cyclohexylamino)propyltrimethoxysilan,

3-(Aminophenoxy)propyltrimethoxysilan,

3-(N-Allylamino)propyltrimethoxysilan,

45 3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilan,

3-(Phenylamino)propyltrimethoxysilan,

3-Aminopropyl-diisopropylethoxysilan,

3-Aminopropyl-dimethylethoxysilan,

50 3-Aminopropylmethylbis(trimethylsiloxy)silan,

3-Aminopropylmethyldiethoxysilan,

3-Aminopropyltris(methoxyethoxyethoxy)silan,

3-Aminopropyltris(trimethylsiloxy)silan,

4-Aminobutyltriethoxysilan, Aminophenyltrimethoxy-

55 silan,

Bis(2-hydroxyethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,

Diethylaminomethyltriethoxysilan,

N,N-Dimethylaminomethylethoxysilan,

N-(2-Aminoethyl)-3-aminoisobutyldimethylmethoxysilan,
 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan,
 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,
 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan,
 N-(2-Aminomethyl)-11-aminoundecyltrimethoxysilan,
 N-(3-Acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,
 N-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,
 N-(6-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan,
 N-(Hydroxyethyl)-N-methylaminopropyltrimethoxysilan,
 N-3-[(Amino (polypropylenoxy))aminopropyltrimethoxysilan,
 n-Butylaminopropyltrimethoxysilan,
 N-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan,
 N-Ethylaminoisobutyldimethoxysilan,
 N-Ethylaminoisobutyltrimethoxysilan,
 N-Methylaminopropylmethyldimethoxysilan,
 N-Methylaminopropyltrimethoxysilan,
 N-Phenylaminomethyltriethoxysilan,
 Phenylbis(dimethylamino)chlorosilan,
 tert.-Butylaminopropyltrimethoxysilan,
 Aminopropylsilanetriol,
 N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylsilanetriol,
 N-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan,
 N-Cyclohexylaminomethylmethyldiethoxysilan und
 N-Phenylaminomethyltrimethoxysilan,
 3-(Meth)acryloxypropyltriethoxysilan und
 3-(Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt werden.

[0031] Weiterhin können die in der Vordispersion vorliegenden Siliciumdioxidpartikel auch durch Silylamine oberflächenmodifiziert werden. Unter Silylaminen sind Verbindungen zu verstehen, welche wenigstens eine Si-N-Bindung aufweisen und die mit den auf der Oberfläche der Siliciumdioxidpartikel vorliegenden Si-OH-Gruppen reagieren können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethylsilylamin, Octyldimethylsilylamin, Phenyldimethylsilylamin, Bis(dimethylaminodimethylsilyl)ethan, Hexamethyldisilazan, (N,N-Dimethylamino)trimethylsilan und Bis(trifluoropropyl)tetramethyldisilazan. Weiterhin können cyclische Silazane eingesetzt werden.

[0032] Als Oberflächenmodifizierungsmittel eignen sich auch die cyclischen Polysiloxane D3, D4, D5 und ihre Homologen, wobei unter D3, D4 und D5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs $-O-Si(CH_3)_2$ verstanden wird, beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan = D4. Auch Polysiloxane oder Siliconöle des Typs $Y-O-[(RR'SiO)_m-(R''R'''SiO)_n]_u-Y$, mit $m = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$, bevorzugt 0, 1, 2, 3, ... 100000, $n = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$, bevorzugt 0, 1, 2, 3, ... 100000, $u = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$, bevorzugt 0, 1, 2, 3, ... 100000, $Y = CH_3, H, C_nH_{2n+1}, n=2-20; Si(CH_3)_3, Si(CH_3)_2H, Si(CH_3)_2OH, Si(CH_3)_2(OCH_3), Si(CH_3)_2(C_nH_{2n+1}), n=2-20$ R, R', R'' R''', jeweils unabhängig voneinander Alkyl wie

C_nH_{2n+1} , $n = 1 - 20$; Aryl wie Phenylradikale und substituierte Phenylradikale, $(CH_2)_n-NH_2$, H.

Polysiloxane oder Siliconöle werden zur Oberflächenmodifizierung gewöhnlich thermisch aktiviert.

[0033] Geeignete in der Vordispersion einsetzbare, oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel sind die kommerziell erhältlichen Materialien AEROSIL® R104, AEROSIL® R106, AEROSIL® R202, AEROSIL® R805, AEROSIL® R812, AEROSIL® R812 S, AEROSIL® R972, AEROSIL® R974, AEROSIL® R8200, AEROXIDE® LE-1 and AEROXIDE® LE-2, AEROSIL® R 9200, AEROSIL® R 8200 und AEROSIL® R 7200, alle Evonik Degussa.

[0034] Der Anteil der eingesetzten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikeln, bezogen auf die Vordispersion, hängt unter anderem von der Art der Modifizierung der Partikel, des Lösungsmittels und der siliciumorganischen Verbindung ab. In der Regel wird der Anteil in einem Bereich von 1 bis 50 Gew.-% liegen. Bevorzugt ist ein Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Bereich von 15 bis 30 Gew.-%.

[0035] Die Vordispersion umfasst weiterhin ein oder mehrere siliciumorganische Verbindungen, die wenigstens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung und wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit den reaktiven Gruppen der Siliciumdioxidpartikel unter Bildung einer kovalenten Si-O-Si-Bindung reagieren kann.

[0036] Bei den siliciumorganischen Verbindungen handelt es sich um die gleichen Verbindungen, die auch als Oberflächenmodifizierungsmittel zur Herstellung, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel genannt wurden.

[0037] Die besten Ergebnisse werden mit Silanen der allgemeinen Formel R_xSiY_{4-x} (I) erhalten, bei denen der nicht hydrolysierbare Rest keine funktionellen Gruppen trägt, wie zum Beispiel Trimethylchlorosilan und Trimethylethoxysilan. Auch Silylamine sind besonders geeignet. Hier sind insbesondere Hexamethyldisilazan und (N,N-Dimethylamino)trimethylsilan zu nennen.

[0038] Prinzipiell gilt, dass das Oberflächenmodifizierungsmittel, welches zur Herstellung der in der Vordispersion vorliegenden Siliciumdioxidpartikel eingesetzt wurde, und die siliciumorganische Verbindung gleich oder verschieden sein können. Beispielsweise kann die Vordispersion gemäß der vorliegenden Erfindung oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel, welche aus der Reaktion von Siliciumdioxidpartikeln mit Hexamethyldisilazan erhalten wurden und als siliciumorganische Verbindung Hexamethyldisilazan enthalten. Ebenso ist es möglich, dass die Vordispersion gemäß der vorliegenden Erfindung oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel, welche aus der Reaktion von Siliciumdioxidpartikeln mit Dimethyldichlorsilan erhalten wurden und als siliciumorganische Verbindung Hexamethyldisilazan enthalten.

[0039] Der Anteil an siliciumorganischer Verbindung, bezogen auf die eingesetzten, oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel, beträgt bevorzugt 0,01 bis 10

Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%. Wird Wert auf einen kompletten Umsatz der siliciumorganischen Verbindung gelegt, kann man den nötigen Anteil durch Vorversuche bestimmen, indem man zum Beispiel mittels einer Ultrazentrifuge feste und flüssige Phase trennt und die Konzentration der siliciumorganischen Verbindung in der Lösung bestimmt.

[0040] Weiterhin weist die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Vordispersion eine flüssige Phase auf, die ein oder mehrere Lösungsmittel und ein oder mehrere Siliciumverbindungen umfasst.

[0041] Die Lösungsmittel sind in der Regel organisch. Bevorzugt können Alkane, Aromaten, Alkohole, Monoalkylether von Polyolen, Ester, Ether und Ketone sein.

[0042] Geeignet Alkane und Aromaten können sein: Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylol, Gemische von Aromaten.

[0043] Geeignete Alkohole können sein: Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, i-Pentanol, 2-Methylbutanol, sec-Pentanol, tert.-Pentanol, 3-Methoxybutanol, n-Hexanol, 2-Methylpentanol, sec-Hexanol, 2-Ethylbutanol, sec-Heptanol, 3-Heptanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, sec-Octanol, n-Nonylalkohol, 2,6-Dimethylheptanol-4, n-Decanol, sec-Undecylalkohol, Trimethylnonylalkohol, sec-Tetradecylalkohol, sec-Heptadecylalkohol, Phenol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Benzylalkohol, Diacetonalkohol, Ethylenglykol, 1,2-Propylenlycol, 1,3-Butylenglykol, 2,4-Pentandiol, 2-Methyl-2,4-Pentandiol, 2,5-Hexandiol, 2,4-Heptandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Hexandiol, Octandiol, Triethylenglykol, Tripropylenglykol und Glycerin.

[0044] Geeignete Monoalkylether von Polyolen können sein:

Ethylenglykolmonomethylether,
Ethylenglykolmonoethylether,
Ethylenglykolmonopropylether,
Ethylenglykolmonobutylether,
Ethylenglykolmonohexylether,
Ethylenglykolmonophenylether,
Ethylenglykolmono-2-Ethylbutylether,
Diethylenglykolmonomethylether,
Diethylenglykolmonoethylether,
Diethylenglykolmonopropylether,
Diethylenglykolmonobutylether,
Diethylenglykolmonohexylether,
Propylenglykolmonomethylether,
Propylenglykolmonoethylether,
Propylenglykolmonopropylether,
Propylenglykolmonobutylether,
Dipropylenglykolmonomethylether,
Dipropylenglykolmonoethylether und
Dipropylenglykolmonopropylether.

[0045] Geeignete Ester können sein: Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Methylacetat,

Ethylacetat, gamma-Butyrolacton, gamma-Valerolacton, n-Propylacetat, iso-Propylacetat, n-Butylacetat, iso-Butylacetat, sec-Butylacetat, n-Pentylacetat, sec-Pentylacetat, 3-Methoxybutylacetat, Methylpentylacetat, 2-Ethylbutylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Benzylacetat, Cyclohexylacetat, Methylcyclohexylacetat, n-Nonylacetat, Methylacetoacetat, Ethylacetoacetat, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Diethylenglykolmonomethyletheracetat, Diethylenglykolmonoethyletheracetat, Diethylenglykolmono-n-Butyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonopropyletheracetat, Propylenglykolmonobutyletheracetat, Dipropylenglykolmonomethyletheracetat, Dipropylenglykolmonoethyletheracetat, Glykoldiacetat, Methoxytriglykolacetat, Ethylpropionat, n-Butylpropionat, iso-Amylpropionat, Diethyloxalat, Di-n-Butyloxalat, Methylactat, Ethylactat, n-Butylactat, n-Amylactat, Diethylmalonat, Dimethylphthalat und Diethylphthalat.

[0046] Geeignete Ether können sein: Dipropylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldipropylether, Propylenglykoldimethylether, Propylenglykoldiethylether, Propylenglykoldipropylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether und Diethylenglykoldipropylether.

[0047] Geeignete Ketone können sein: Aceton, Methylalketon, Methyl-n-propylketon, Methyl-n-butylketon, Diethylketon, Methyl-iso-butylketon, Methyl-n-pentylketon, Ethyl-n-butylketon, Methyl-n-hexylketon, Di-1-butylketon, Trimethylnonanon, Cyclohexanon, 2-Hexanon, Methylcyclohexanon, 2,4-Pentandion, Acetonylacetone, Acetophenon, Acetylacetone, 2,4-Hexandion, 2,4-Heptandion, 3,5-Heptandion, 2,4-Octandion, 3,5-Octandion, 2,4-Nonandion, 3,5-Nonandion, 5-Methyl-2,4-hexandion und 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion.

[0048] Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether.

[0049] Soll der spätere Verfahrensschritt der Abtrennung der flüssigen Phase der Dispersion mittels einer Sprühtrocknung erfolgen, wird zweckmäßigerweise ein leicht flüchtiges Lösungsmittel oder ein Gemisch von leicht flüchtigen Lösungsmitteln eingesetzt. Unter einem leicht flüchtigen Lösungsmittel soll eines mit einer Verdunstungszahl von 50 oder weniger, bevorzugt 5 bis 35, verstanden werden. Als Bezug dient Diethylether mit der Verdunstungszahl 1.

[0050] Der Anteil des Lösungsmittels in der Vordispersion kann 50 bis 98 Gew.-% betragen. Typischerweise liegt der Anteil bei 60 bis 95 Gew.-%.

[0051] Es ist bei der vorliegenden Erfindung wesentlich die Vordispersion einer Hochdruckvermahlung zuzuführen. Die Hochdruckvermahlung kann beispielsweise so ausgeführt werden, dass man die Vordispersion unter einen Druck von 50 bis 500 MPa setzt und über eine Düse, beispielsweise eine Loch- oder Spaltdüse,

entspannt, wobei der Bohrungsdurchmesser bzw. die Spaltbreite der Düse 0,05 bis 1 mm, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mm, beträgt und das Verhältnis Länge/Durchmesser der Bohrung bzw. das Verhältnis Tiefe/Spaltbreite des Schlitzspaltes der Düse 1 bis 10 beträgt. Gegebenenfalls kann nach dieser Art der Dispergierung eine Abtrennung grober Partikel, beispielsweise durch Filtration oder Sedimentation, nötig sein.

[0052] Bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem man die Vordispersion in wenigstens zwei Teilströme aufteilt, diese unter Druck setzt und über jeweils eine Düse auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt hin entspannt.

[0053] Die Strahlen der Teilströme weisen dabei bevorzugt eine Geschwindigkeit von mindestens $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ besonders bevorzugt ein von 400 bis $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ und ganz besonders bevorzugt eine von 600 bis $900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ auf. Unter Geschwindigkeit ist dabei die Geschwindigkeit der Teilströme im Düsenkanal zu verstehen. Diese ist definiert als Quotient aus Volumenstrom pro Düse in $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ und Fläche der Bohrung einer Düse in m^2 definiert. Der Durchmesser der Bohrung beträgt in der Regel 0,1 bis 1 mm, bevorzugt 0,2 bis 0,4 mm.

[0054] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht weiterhin die Abtrennung der flüssigen Phase der Dispersion vor. Dies kann beispielsweise durch Destillieren, Filtrieren oder Zentrifugieren erfolgen. Die Abtrennung der flüssigen Phase muß dabei nicht vollständig sein. So können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel noch Anhaftungen von Lösungsmittel aufweisen. Falls gewünscht kann auch ein Trocknungsschritt nachgeschaltet werden. Ebenso können die nach der Abtrennung der flüssigen Phase erhaltenen Partikel mit geeigneten Lösungsmitteln gewaschen und nachfolgend beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden.

[0055] Als geeignete Verfahren zur Abtrennung der flüssigen Phase haben sich die Sprühtrocknung und die Gefriertrocknung erwiesen. Insbesondere bei der Sprühtrocknung werden gute Ergebnisse erzielt. Dabei wird die Dispersion mittels eines Inertgases über eine Düse in eine geheizte Trockenkammer versprüht und flüchtige Bestandteile entfernt. Bei dieser Ausführungsform soll die eingesetzte Dispersion keine schwerflüchtigen Bestandteile enthalten. Wie bereits vorne ausgeführt besteht die flüssige Phase der Dispersion aus leicht flüchtigen Lösungsmitteln mit einer Verdunstungszahl von 50 oder weniger, bevorzugt 5 bis 35. Bevorzugt können dies Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolethergemische, Benzol, Toluol, Xylol, Aromatengemische, Methanol, Ethanol, 1-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol und Gemische hiervon sein.

[0056] Die nach der Abtrennung der flüssigen Phase erhaltenen Partikel weisen eine niedrige Stampfdichte auf, welche in der Regel nicht mehr als 50% über der der eingesetzten Siliciumdioxidpartikel liegt. So liegt beispielsweise die Stampfdichte der nach Sprühtrocknung

einer nach Hochdruckvermahlung erhaltenen Dispersion, welche mit Hexamethyldisilazan oberflächenmodifiziertes, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit einer BET-Oberfläche von 200 bis $240 \text{ m}^2/\text{g}$, Hexamethyldisilazan und Ethanol enthält bei lediglich 55 g/l.

[0057] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel in Form von Aggregaten und/oder isolierten Einzelpartikeln mit jeweils einem mittleren Partikeldurchmesser von höchstens 100 nm, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Dabei ist unter redispergierbar zu verstehen, dass die oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel bereits bei geringen Scherraten, etwa durch Rühren (Zahnscheibe), in Dispersionen einarbeitbar sind.

[0058] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel in Tonerpulvern, Silikonkautschuk, Adhäsiven und kratzfesten Oberflächenbeschichtungen.

Beispiele:

[0059] Es wird eine Vordispersion, welche 15 Gew.-%, bezogen auf die Vordispersion, AEROSIL® R812 S, Evonik Degussa, und 1 Gew.-% Hexamethyldisilazan, bezogen auf AEROSIL® R812 S, in Ethanol enthält, mittels eines Dissolvers hergestellt. Diese Vordispersion wird anschließend in drei Teilströme geteilt, unter Druck gesetzt und die Teilströme über eine Diamantdüse auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt hin entspannt, wobei die Teilströme jeweils einen Winkel von 120° und eine Geschwindigkeit von $700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ aufweisen.

[0060] Die erhaltene Dispersion weist einen mittleren Partikeldurchmesser (Medianwert) von 86 nm auf.

[0061] Die Viskosität beträgt im Scherbereich von 0,1 bis 1000 s^{-1} :

Scherrate	Viskosität 23 (°C)
s^{-1}	mPa·s
0,1	147,6
0,1374	68,13
0,1887	42,24
0,2593	27,73
0,3562	22,4
0,6723	19,25
0,9237	15,36
1,269	15,59
11,72	13,45
108,3	11,37
1000	9,052

[0062] Die Dispersion wird anschließend sprühgetrocknet. Die Stampfdichte der erhaltenen Partikel beträgt 55 g/l.

Die Partikel werden mittels eines Dissolvers in Ethanol eingearbeitet. Die mittlere Partikeldurchmesser ist mit 88 nm praktisch identisch mit dem aus der Dispersion erhaltenen Wert. Es handelt sich demnach um ein im nanoskaligen Maßstab redispergierbares Pulver.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von höchstens 100 nm umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Vordispersion
- b) Hochdruckvermahlung der Vordispersion unter Bildung einer Dispersion
- c) Abtrennen der flüssigen Phase der Dispersion

wobei die Vordispersion

- a1) oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel, die

- wenigstens teilweise aggregiert sind,
- über Si-O-Si-Bindungen mit der oberflächenmodifizierenden Komponente verbunden sind und
- auf ihrer Oberfläche noch reaktive Gruppen aufweisen,

- a2) eine oder mehrere siliciumorganische Verbindungen, die

- wenigstens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung und
- wenigstens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit den reaktiven Gruppen unter Bildung einer kovalenten Si-O-Si-Bindung reagieren kann, und

- a3) ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel pyrogener Herkunft sind.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an eingesetzten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikeln, bezogen auf die Vordispersion, 1 bis 50 Gew.-% ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch**

gekennzeichnet, dass man als siliciumorganische Verbindung ein Silylamin einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an siliciumorganischer Verbindung, bezogen auf die eingesetzten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel, 0,01 bis 10 Gew.-% ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Lösungsmittel ein oder mehrere organische, leicht flüchtige Lösungsmittel einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Hochdruckvermahlung so durchführt, dass man die Vordispersion in wenigstens zwei Teilströme aufteilt diese unter Druck setzt und über jeweils eine Düse auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt hin entspannt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strahlen der Teilströme eine Geschwindigkeit von mindestens 300 m·s⁻¹ aufweisen.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abtrennung der flüssigen Phase durch Sprühtrocknung erfolgt.

10. Oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel erhältlich gemäß des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 9.

11. Verwendung der oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidpartikel gemäß Anspruch 10 in Tonerpulvern, Silikonkautschuk, Adhäsiven und kratzfesten Oberflächenbeschichtungen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 16 0715

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 1 657 283 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]) 17. Mai 2006 (2006-05-17)	10,11	INV. C09C1/30 G03G9/097 C08K3/36 C09J11/02 C09D7/12
Y	* Beispiel 3 *	1-9	
	* Tabelle 1 *		
	* Absätze [0015] - [0035], [0046] *		
X	WO 2005/123578 A (DEGUSSA [DE]; DENG YI [DE]; OSWALD MONIKA [DE]; DELLER KLAUS [DE]) 29. Dezember 2005 (2005-12-29)	10,11	
Y	* Beispiel A *	1-9	
	* Seite 3, Zeile 13 - Seite 7, Zeile 25 *		
X	US 2005/011409 A1 (ISOBE YASUhide [JP]) 20. Januar 2005 (2005-01-20)	10,11	
Y	* Absätze [0018] - [0044] *	1-9	
Y	* Beispiel 1 *	1-9	
X	US 2003/131761 A1 (HAYASHI KAZUYUKI [JP] ET AL) 17. Juli 2003 (2003-07-17)	10,11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	* Beispiel 1 *	1-9	
	* Spalte 3, Zeile 21 - Spalte 19, Zeile 28 *		
Y	EP 1 331 254 A (DEGUSSA [DE]) 30. Juli 2003 (2003-07-30)	1-9	
	* Absätze [0037] - [0043] *		
Y	SEEKKUARACHCHI I N ET AL: "Dispersion mechanism of nano-particulate aggregates using a high pressure wet-type jet mill" CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, OXFORD, GB, Bd. 63, Nr. 9, 1. Mai 2008 (2008-05-01), Seiten 2341-2366, XP022595858 ISSN: 0009-2509 [gefunden am 2008-01-15]	1-9	C09C G03G C08K
	* Seite 2341 - Seite 2343 *		
Y	US 2006/163533 A1 (BATZ-SOHN CHRISTOPH [DE] ET AL) 27. Juli 2006 (2006-07-27)	1-9	
	* Absätze [0010] - [0049] *		
2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		12. Januar 2009	Marino, Emanuela
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 16 0715

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-01-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1657283	A	17-05-2006	AT 377632 T	15-11-2007
			DE 602005003192 T2	28-08-2008
			US 2006112860 A1	01-06-2006

WO 2005123578	A	29-12-2005	CN 1972863 A	30-05-2007
			DE 102004030093 A1	12-01-2006
			EP 1758817 A1	07-03-2007
			JP 2008504200 T	14-02-2008
			US 2007259176 A1	08-11-2007

US 2005011409	A1	20-01-2005	AU 2002357509 A1	15-07-2003
			CN 1608032 A	20-04-2005
			DE 10297612 T5	07-04-2005
			WO 03055800 A1	10-07-2003
			KR 20050025135 A	11-03-2005
			TW 288119 B	11-10-2007

US 2003131761	A1	17-07-2003	CN 1390890 A	15-01-2003
			EP 1270685 A2	02-01-2003
			KR 20030009130 A	29-01-2003

EP 1331254	A	30-07-2003	AT 338099 T	15-09-2006
			CN 1477160 A	25-02-2004
			DE 10203047 A1	07-08-2003
			DK 1331254 T3	02-01-2007
			JP 3977263 B2	19-09-2007
			JP 2003238826 A	27-08-2003
			TW 242574 B	01-11-2005
			US 2004034144 A1	19-02-2004

US 2006163533	A1	27-07-2006	AU 2003288095 A1	23-06-2004
			CN 1720147 A	11-01-2006
			DE 10256267 A1	24-06-2004
			WO 2004050377 A1	17-06-2004
			EP 1567362 A1	31-08-2005
			JP 2006508882 T	16-03-2006

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006045012 A [0005]
- EP 1657283 B [0006]
- EP 808880 A [0018]
- DE 102006048509 A [0018]